

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/003349

International filing date: 08 October 2005 (08.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2005-0094526
Filing date: 07 October 2005 (07.10.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 17 January 2006 (17.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2005-0094526
Application Number

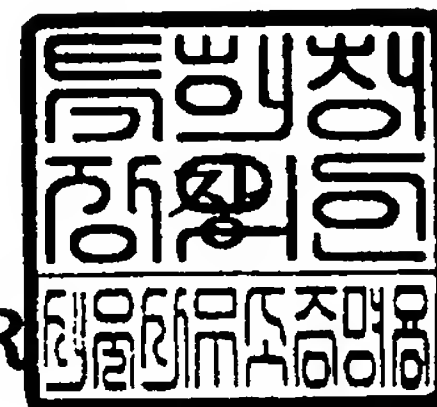
출원 년 월 일 : 2005년 10월 07일
Date of Application OCT 07, 2005

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2005 년 11 월 02 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0003 |
| 【제출일자】 | 2005.10.07 |
| 【국제특허분류】 | C04B |
| 【발명의 국문명칭】 | 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말 및 그의 제조 방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | Zirconia-Alumina nano-composite powder and preparation method thereof |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 주식회사 엘지화학 |
| 【출원인코드】 | 1-2001-013456-3 |
| 【대리인】 | |
| 【명칭】 | 리엔목 특허법인 |
| 【대리인코드】 | 9-2005-100002-8 |
| 【지정된변리사】 | 이영필, 박이주 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2005-049794-9 |
| 【발명자】 | |
| 【성명】 | 공영민 |
| 【성명의 영문표기】 | KONG, Young Min |
| 【주민등록번호】 | 701125-1690720 |
| 【우편번호】 | 305-762 |
| 【주소】 | 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 401동 404호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명】 | 이응제 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE, Eung Je |

【주민등록번호】 760716-1075120
【우편번호】 139-200
【주소】 서울 노원구 상계동 765 (16/7)
【국적】 KR
【발명자】
【성명】 최종식
【성명의 영문표기】 CHOI, Jong Sik
【주민등록번호】 661002-1154914
【우편번호】 305-728
【주소】 대전 유성구 전민동 세종아파트 109동 704호
【국적】 KR
【발명자】
【성명】 김현이
【성명의 영문표기】 KIM, Hyoun Ee
【주민등록번호】 570918-1031517
【우편번호】 137-934
【주소】 서울 서초구 방배3동 대우아파트 1동 308호
【국적】 KR
【우선권 주장】
【출원국명】 KR
【출원종류】 특허
【출원번호】 10-2004-0080356
【출원일자】 2004.10.08
【증명서류】 첨부
【심사청구】 청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
리엔목 특허법인 (인)

【수수료】

| | | |
|-----------------|------|-----------|
| 【기본출원료】 | 0 면 | 38,000 원 |
| 【가산출원료】 | 35 면 | 0 원 |
| 【우선권주장료】 | 1 건 | 20,000 원 |
| 【심사청구료】 | 12 항 | 493,000 원 |
| 【합계】 | | 551,000 원 |

【첨부서류】

1. 우선권증명서류 원문_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 세라믹 소결 복합체 제조를 위한 다성분계 세라믹 나노-복합체 분말 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 나노크기로 형성된 다성분의 세라믹 일차 입자들이 나노 스케일로 소결되어 2차 입자(secondary particle)의 상태로 존재하는 것을 특징으로 하는 신규한 세라믹 나노-복합체 분말에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 상기 다성분계 세라믹이 지르코니아와 알루미나로 이루어진 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말(nano-composite powder) 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 이러한 나노-복합체 분말을 소결하여 제조한 지르코니아-알루미나 소결 복합체는 지르코니아 분말과 알루미나 분말을 기계적으로 혼합한 후 소결한 통상의 (conventional) 지르코니아-알루미나 소결 복합체보다 강도면에서 훨씬 뛰어나다.

【대표도】

도 3a

【명세서】

【발명의 명칭】

지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말 및 그의 제조 방법 {Zirconia-Alumina nano-composite powder and preparation method thereof}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말 제조 공정에
서의 지르코늄 이온 및 알루미늄 이온이 포획된 폴리머 망상 (network) 구조를 도
시한 개략도이다.
- <2> 도 2는 비교예 2에 따른 지르코니아와 알루미나의 공침전 분말의 TEM 사진
및 전자회절 패턴이다. (A), (B)는 폴리머가 개입되지 않은 상태에서 제조되어 지
르코니아와 알루미나의 1차 입자들이 응집되어 지르코니아 2차 입자와 알루미나 2
차 입자들을 이루고 그것들이 거시적으로 혼합된 상태로 존재하는 분말에서의 지르
코니아 부분(A)과 알루미나 부분(B)을 나타내는 TEM 사진이다. 도 (C)와 (D)는 도
(A)의 지르코니아와 (B)의 알루미나의 전자회절 패턴이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 폴리머 망상 구조의 개입에 따른 지르코니아-알루미나 나
노-복합체 분말의 형성을 보여주는 TEM 사진이다. (A), (B)는 폴리머 망상구조가
다량 (산화물 분말에 대하여 1:9 중량비) 개입된 상태에서 제조되어 지르코니아 1
차 입자와 알루미나 1차 입자가 나노 스케일에서 소결된 지르코니아-알루미나 나노
-복합체 분말의 명시야상과 암시야상을 나타내는 TEM 사진이며, (C)는 폴리머 망이

산화물 분말에 대하여 1:1 중량비로 첨가되어 형성된 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말과 함께 소량 형성되는 알루미나의 2차 입자를 나타내며, 도 (D)는 폴리머 망이 소량(산화물 분말에 대하여 1:0.1 중량비) 첨가되어 알루미나의 2차 입자 내에 지르코니아의 1차 입자가 포획된]상태로 존재하는 분말을 나타내는 TEM 사진이다.

<4> 도 4은 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 고해상도의 TEM 사진이다.

<5> 도 5는 800℃에서 하소된 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 XRD 패턴이다.

<6> 도 6는 실시예 및 비교예에서 제조한 지르코니아-알루미나 소결 복합체의 굴곡 강도를 나타낸 그래프이다.

<7> 도 7은 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 1300 도에서 소결한 소결 복합체의 SEM 사진이다. (A)는 폴리머가 산화물 분말에 대하여 중량비로 1:9 첨가된 상태에서 제조된 나노-복합체 분말을 소결하여 제조한 구조체, (B)는 폴리머가 산화물 분말에 대하여 중량비로 1:1 첨가된 상태에서 제조된 나노-복합체 분말을 소결하여 제조한 구조체, 그리고 (C)는 폴리머의 개입이 없는 상태에서 제조된 공침전 분말을 이용하여 소결한 구조체의 미세 조직을 나타낸다.

<8> 도 8은 1400 도에서 소결한 소결 복합체들의 SEM 사진이다. (A)는 폴리머가 산화물 분말에 대하여 중량비로 1:9 첨가된 상태에서 제조된 나노-복합체 분말을 소결하여 제조한 구조체, (B)는 폴리머가 소량 (산화물 분말에 대하여 중량비로

1:0.1) 첨가된 상태에서 제조된 분말을 소결하여 제조한 구조체, (C)는 폴리머의 개입이 없는 상태에서 제조된 공침전 분말을 이용하여 소결한 구조체, 그리고 (D)는 상용 지르코니아와 알루미나 분말을 혼합한 후 그 분말을 소결하여 제조한 구조체의 미세 조직을 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<9> 본 발명은 이종의 금속 산화물, 즉 다성분계의 세라믹 1차 입자들(primary particles)이 나노 스케일에서 소결되어 나노-복합체의 형태로 존재하는 2차 입자들(secondary particles)을 가지는 신규한 세라믹 나노-복합체 분말 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 소결 후의 복합체의 굴곡 강도가 뛰어난 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

<10> 본 명세서에서 "나노-복합체 분말"이라 함은, 2 종 이상의 나노 크기의 금속 산화물 1차 입자들이 나노스케일에서 소결되어 2차 입자 상태에서 복합체를 이루는 분말을 의미한다.

<11> 즉, 폴리에스테르 망 구조를 도입하여 원하는 금속 이온을 망 구조에 원자 수준에서 균일하게 분산 및 포획하고 (나노 크기의 1차 입자를 만드는 데 중요한 역할), 포획된 금속 이온을 열처리(하소: calcination)를 통하여 산화시킴과 동시에 국부적으로 포집되어 있던 1차 입자들을 폴리머 망 구조의 높은 산화 반응열로

소결하는 (2종 이상의 금속 산화물 1차 입자들의 복합체인 2차 입자를 형성시키는 역할) 공정을 거쳐 얻게 되는 분말을 의미한다.

<12> 종래 알루미나(Al_2O_3) 세라믹스 기지상에 지르코니아(ZrO_2) 입자를 분산시켜 알루미나-지르코니아 소결 복합체를 제조하고, 그것의 기계적 강도와 인성을 향상시키려는 많은 시도가 있어 왔다. 그러나 두 분말의 기계적 혼합에 의한 알루미나-지르코니아 소결 복합체의 제조에 첨가되는 지르코니아의 경우 초기 입자 크기가 크고, 기지상인 알루미나의 치밀화를 위한 소결 온도가 높기 때문에, 소결체 내에서 2차상인 지르코니아 입자의 크기 제어가 힘들고 균일한 분산이 어려워 기계적 특성의 증진에 문제점이 있었다.

<13> 또한 대한민국특허출원 제 2002-0032642호에 기재된 바와 같이, 알루미나 상용 분말을 옥시염화지르코늄 수용액에 첨가하되 부피비로 5 내지 20 %의 지르코니아가 분산될 수 있도록 상기 수용액을 혼합하고, 이어서 상기 알루미나 분말이 분산된 옥시염화지르코늄 수용액을 공침하거나 가수분해시켜, 알루미나 입자 표면에 지르코늄-하이드록시드가 부착되도록 한 후, 하소 및 소결 처리하여 제조된 알루미나-지르코니아 소결 복합체가 기재되어 있으나, 이 또한 복합체의 기계적 강도와 인성이 충분하지는 못하였다.

<14> 한편, 나노복합체 또는 나노 소결 복합체는 종래의 재료(개별적인 성분이든 마이크로 크기의 소결 복합체이든)로 얻을 수 없는 향상된 기계적, 물리적 및 전기적 특성을 나타낸다고 알려져 있다. 이러한 성질은 소결 과정에서 입자(grain)을

이루게 되는 원료 분말의 극히 미세한 미소결정(crystallite) 사이즈(통상적으로 100 nm 이하)와 관련되어 있음이 밝혀졌다.

<15>

상기의 나노 복합체 또는 나노 소결 복합체를 만들기 위한 가장 기본적인 공정은 출발 원료를 잘게 부수고 혼합하는 것이다. 즉, 각기 다른 성분의 작은 입자들을 밀링(ball milling, attrition milling, planetary milling 등)하는 것이다. 상기의 밀링을 통하여 기계적으로 출발 원료를 분쇄/혼합/균질화시키는 것 외에 여러 가지 비통상적인 제조 방법으로 다성분계의 혼합 분말을 제조하는 방법이 보고되어 있다. 그러나 이러한 방법들은 비교적 높은 공정 온도, 증발 분해(evaporative decomposition) 및 복잡한 pH 조절을 필요로 한다. 또한 이렇게 제조된 나노 크기의 분말 입자들은 후속하는 소결 공정동안 신속하게 입자 성장을 하여 우수한 나노 관련 특성이 억제된다.

<16>

특히, 지르코니아-알루미나 소결 복합체를 제조하는 경우에 상압소결(pressureless sintering)로는 충분한 치밀화가 달성되기는 어려운데, 이는 하나의 성분이 소결 공정동안 다른 성분의 물질 전달을 방해하여 치밀화를 억제시키고 따라서 더욱 높은 소결 온도를 필요로 하여, 상압소결(pressureless sintering) 후에 열간 정수압 소결(hot-isostatic-pressing ; HIP)과 같은 추가의 소결 기법을 필요로 하기 때문이다. 더욱 용이한 물질 전달을 위해 소결 온도를 더 높이면 입자의 성장을 초래하여 나노 크기의 균일한 미세구조(homogeneous microstructure)를 형성하는 것을 저해한다. 따라서 소결 공정 동안의 입자 성장을 감소시키면서 치밀화를 얻기 위하여 나노스케일에서 1차 입자들이 소결된 나노-복합체 분말을 사용

할 필요가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 기계적 강도가 뛰어난 소결 복합체를 제조할 수 있는 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 제공하는 것이다.

<18> 본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 상기 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

<19> 상기 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에서는 직경이 10 내지 50 nm인 지르코니아 1차 입자(primary particle)와 직경이 10 내지 100 nm인 알루미나 1차 입자가 나노 스케일에서 소결된 2차 입자 형태의 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 제공한다.

<20> 본 발명의 한 구현예에서, 상기 나노-복합체 분말은 이트륨, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 니오븀, 스칸듐, 네오디뮴, 플루토늄, 프라세오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 프로메튬, 및 에르븀으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속의 산화물 성분을 더 포함할 수 있다.

<21> 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 나노-복합체 분말중 지르코니아 입자:알루미나 입자의 중량비는 99.9 : 0.1 내지 50 : 50 일 수 있다.

<22> 본 발명의 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에서는 다가 알코

올과 카르복실산의 혼합 용액과, 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액을 혼합하는 단계;

<23> 상기 혼합물을 100 내지 300 ℃ 로 가열하여 지르코늄 이온과 알루미늄 이온이 포획된 폴리에스테르 망상 구조를 형성하는 단계; 및

<24> 상기 결과물을 400 내지 1000 ℃ 에서 하소하는 단계를 포함하는 상기한 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 제조 방법을 제공한다.

<25> 본 발명의 한 구현예에서, 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논 (p-디옥시벤젠), 카테콜 (1,2-디히드록시벤젠), 레조르시놀 (레조르신 또는 1,3-디옥시벤젠), 피로갈롤 (1,2,3-트리히드록시벤젠), 5-히드록시메틸레조르시놀 (3,5-디히드록시벤질 알코올), 플로로글루시놀 (1,3,5-트리히드록시벤젠) 또는 디히드록시바이페놀일 수 있다.

<26> 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 카르복실산은 시트르산, 벤젠트리카르복실산, 시클로펜타테트라카르복실산, 아디프산 (1,4-부탄디카르복시산), 말레산 (1,2-에틸렌디카르복시산), 옥살산 (수산), 숙신산, 타르타르산 (디옥시숙신산), 메사콘산 (메틸푸마르산), 글루타르산 (n-피로타르타르산), 말론산, 글리콜산, 말산 (사과산), 젖산, 글루콘산, 푸마르산, 프탈산 (o-벤젠디카르복시산), 이소프탈산 (m-벤젠디카르복시산), 테레프탈산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 살리실산 (o-히드록시벤조산), 이타콘산 (메틸렌숙신산), 시트라콘산, 아코니트산, 갈릭산, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA), 에틸렌글리콜테트라아세트산 (EGTA), 에틸

렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 글루탐산, 아스파르트산, 또는 에틸렌디아민테트라피온산일 수 있다.

<27> 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 지르코늄염과 알루미늄염은 지르코늄과 알루미늄의 염화물, 질산화물 또는 수산화물일 수 있다.

<28> 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 다가 알코올과 카르복실산의 몰비는 10 : 90 내지 90 : 10 일 수 있다.

<29> 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액은 이트륨염, 마그네슘염, 칼슘염, 세륨염, 나이오븀염, 스칸듐염, 네오디뮴염, 플루토늄염, 프라세오디뮴염, 사마륨염, 유로퓸염, 가돌리늄염, 프로메튬염, 및 에르븀염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속염들이 추가로 포함될 수 있다.

<30> 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 다가알코올과 카르복실산 혼합 용액과 지르코늄염과 알루미늄염으로부터 생성되는 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말은 중량비로 10:1 내지 10: 999.9의 양으로 첨가될 수 있다.

<31> 본 발명에 따른 나노-복합체 분말로부터 제조된 지르코니아-알루미나 소결 복합체는 굴곡 강도가 뛰어나고 낮은 소결 온도에서도 제조될 수 있다.

<32> 이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

<33> 본 발명에서는 직경이 10 내지 50 nm인 지르코니아 1차 입자와 직경이 10 내지 100 nm인 알루미나 1차 입자가 나노 스케일에서 소결되어 2차 입자 형태로 존재

하는 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말이 제공된다.

<34>

본 발명의 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말은 나노 크기의 지르코니아와 알루미나 1차 입자가 미시적으로 균일하게 혼합된 상태로 소결되어 2차 입자인 나노-복합체를 이루고 있는 상태이므로, 외형상으로는 지르코니아 입자들이 내부에 위치하고 알루미나 입자들이 지르코니아 입자 외부를 피복하고 있는 상태와 지르코니아 입자들이 알루미나 입자들에 박혀있어 표면에 일부 지르코니아 입자가 노출되어 있는 상태가 혼재한다. 즉 상기의 나노-복합체 분말은 각 구성 성분들의 나노 크기의 1차 입자들이 소결되어 복합체를 이룬 2차 입자로 존재하므로, 나노 트위저(tweezer)로 개별 성분 입자를 집어낸다면 반드시 다른 성분의 입자와 같이 따라 나오게 된다. 따라서, 개별 입자를 물리적으로 떼어내기가 매우 어려운 상태이다. 그러나, 통상의 방법으로 제조되어 세라믹 나노분말 또는 나노복합 분말로 일컬어지는 것들은, 이종의 세라믹 분말이 나노 크기의 1차 입자의 덩어리들, 즉 각각의 2차 입자들이 잘 혼합된 상태로 존재하는 공침전 분말이거나, 한 종류의 세라믹 분말 표면에 다른 종류의 세라믹 분말이 코팅된 상태로 존재하는 분말들로 나노 트위저로 원하는 성분의 세라믹 분말을 쉽게 분리해 낼 수 있는 특징이 있다.

<35>

상기 나노-복합체 분말은 이트륨, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 니오븀, 스칸듐, 네오디뮴, 플루토늄, 프라세오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 프로메튬, 및 에르븀으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속의 산화물 성분을 더 포함할 수 있는데, 상기 희토류 금속의 산화물은 지르코니아에 포함되어(고용되어) 지르코니아의 물성을 개선시키는 역할을 한다. 상기 산화물은 지르코니아에 대해

0.0001 내지 20 몰비로 존재할 수 있다. 상기 나노-복합체 분말중 지르코니아 입자 대 알루미나 입자의 중량비는 99.9 : 0.1 내지 50 : 50 이다. 상기 범위를 벗어나 알루미나 입자가 너무 적으면 파괴인성의 증진이 미약하고, 알루미나 입자가 너무 많으면 강도의 증진이 미약하다.

<36> 상기와 같은 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말은 폴리머 망상 구조를 사용하여 제조된다는데 그 특징이 있다.

<37> 즉 본 발명의 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말은 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액과, 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액을 혼합하는 단계;

<38> 상기 혼합물을 100 내지 300 ℃ 로 가열하여 지르코늄 이온 및 알루미늄 이온이 포획된 폴리에스테르 망상구조를 형성하는 단계; 및

<39> 상기 결과물을 400 내지 1000 ℃ 에서 하소하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다.

<40> 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액은 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액 존재하에 폴리에스테르를 형성하여 망상 구조를 구성하게 된다.

<41> 상기 폴리에스테르 망상 구조의 각 셀에 지르코늄 이온과 알루미늄 이온이 정전기적으로 포획된다.

<42> 상기 다가 알코올로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논 (p-디옥시벤젠), 카테콜 (1,2-디하이드록시벤젠), 레조르시놀 (레조르신 또는

1,3-디옥시벤젠), 피로갈롤 (1,2,3-트리히드록시벤젠), 5-히드록시메틸레조르시놀 (3,5-디히드록시벤질 알코올), 플로로글루시놀 (1,3,5-트리히드록시 벤젠), 또는 디히드록시바이페놀이 사용될 수 있으며, 그 중에서 에틸렌글리콜이 가장 바람직하다. 상기 카르복실산으로는 시트르산, 벤젠트리카르복실산, 시클로펜타테트라카르복실산, 아디프산 (1,4-부탄디카르복시산), 말레산 (1,2-에틸렌디카르복시산), 옥살산 (수산), 숙신산, 타르타르산 (디옥시숙신산), 메사콘산 (메틸푸마르산), 글루타르산 (n-피로타르타르산), 말론산, 글리콜산, 말산 (사과산), 젖산, 글루콘산, 푸마르산, 프탈산 (o-벤젠디카르복시산), 이소프탈산 (m-벤젠디카르복시산), 테레프탈산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 살리실산 (o-히드록시벤조산), 이타콘산 (메틸렌숙신산), 시트라콘산, 아코니트산, 갈릭산, 히드록시에틸에틸렌디아민 트리아세트산 (HEDTA), 에틸렌글리콜테트라아세트산 (EGTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 글루탐산, 아스파르트산, 또는 에틸렌디아민테트라피온산이 사용될 수 있으며, 그 중에서 시트르산이 가장 바람직하다.

<43> 상기 다가 알코올과 카르복실산의 몰비는 10 : 90 내지 90 : 10 이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나면 금속 이온을 트랩할 수 있는 폴리에스테르 망상 구조가 성기고 단위 셀의 크기가 커지므로 나노-복합체 분말을 만들 수 있는 부분이 현저히 감소하여 수율이 떨어질 수 있다.

<44> 상기 지르코늄염과 알루미늄염은 지르코늄과 알루미늄의 염화물, 질산화물 또는 수산화물일 수 있다.

<45> 상기 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액과 지르코늄염과 알루미늄염으로부터

생성되는 지르코니아-알루미나 분말은 중량비로 10:1 내지 10: 999.9의 양으로 혼합될 수 있다. 상기 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액이 상기 범위를 벗어나면 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 수율이 떨어질 수 있다.

<46>

상기 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 용액에는 이트륨염, 마그네슘염, 칼슘염, 세륨염, 나이오븀염, 스칸듐염, 네오디뮴염, 플루토늄염, 프라세오디뮴염, 사마륨염, 유로퓸염, 가돌리늄염, 프로메튬염, 및 에르븀염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속염들이 추가로 포함될 수 있다. 상기 희토류 원소들은 지르코니아에 포함되어(고용되어) 지르코니아의 물성을 개선시키는 역할을 한다. 상기 금속염은 산화물로 변환시 지르코니아에 대해 0.0001 내지 20 몰비로 존재할 수 있다. 유리에서의 망형성제와 망수식제와 비슷하게, 상기 금속이온이 포획된 폴리에스테르 망상구조는 폴리머 망형성제(network former)와 금속 양이온 망수식제(network modifier)로 구성된다고 할 수 있다. 망수식제로서의 금속 이온은 폴리에스테르 망을 통해 원자 크기로 균질하게 분포된다. 일반적으로, 이러한 구조는 후속하는 금속 산화물 형성 공정동안 넓은 범위에 걸쳐 확산이 일어날 필요가 없으며, 비교적 낮은 온도에서 엄밀한 화학량론(stoichiometric)의 균질한 단일상의 금속 산화물을 형성하도록 한다.

<47>

본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노복합체 분말을 형성하기 위하여, 지르코늄과 알루미늄은 금속 이온으로서 폴리에스테르 망에 도입된다. 지르코늄과 알루미늄 이온은 도 1에 개략적으로 도시한 것처럼 폴리에스테르 망에 분포하게 되어 후속하는 열처리동안 산화되어 지르코니아와 알루미나의 1차 입자가 되고, 일련

의 열처리를 통하여 이들 나노 입자들이 소결된 2차 입자 형태를 가지는 나노-복합체 분말을 형성하게 된다. 지르코니아와 알루미나는 서로 고용이 되지 않아 단일 화합물을 형성할 가능성이 거의 없기 때문에, 지르코늄과 알루미늄 이온이 폴리머 망 내에서 긴밀하게 접촉하면 후속 열처리 동안 나노 크기의 복합체 분말을 형성하는 것이 가능하다. 본 발명에서와 달리 폴리머가 금속 이온 용액에 첨가되지 않는 경우는, 금속염 용액의 열처리 과정에서 지르코늄과 알루미늄의 염 입자가 별도로 침전하게 되며, 연속하는 하소 공정에서 상기 침전된 금속염들이 산화되어 지르코니아와 알루미나 분말로 얻어진다. 상기 분말은 지르코니아와 알루미나의 미크론 크기의 혼합물로 구성된다. 지르코니아 입자의 크기는 100 내지 200 nm의 크기인 반면, 알루미나 입자는 더 응집되어 있어 500 nm 이상의 크기를 가진다. 지르코니아 입자는 정방정 상을 가지고, 알루미나 입자는 1차 입자의 매우 응집된 혼합물을 형성한다. 따라서 본 발명에서와 같이 미시적으로 균일하게 혼합된 나노-복합체 분말을 얻을 수 없다.

<48>

본 발명에서와 같이 폴리머 전구물질 즉, 카르복실산과 다가 알코올의 혼합 용액을 첨가하게 되면 상기 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 형성하게 된다. 각 입자는 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 형성하기 시작하고, 알루미나와 지르코니아 응집체는 줄어든다. 모든 2차 입자는 100 내지 200 nm의 클러스터이다. 지르코니아-알루미나 나노-복합체는 약 10 내지 50 nm 크기의 나노 결정성 지르코니아를 함유한다. 금속 공급원(금속염 용액)에 폴리머가 첨가되면 폴리머 망이 해리된 카르복시기내에 금속 이온을 포획하게 되어 금속 이온이 동일한

이웃에 있도록 한다. 지르코늄 이온과 알루미늄 이온이 포획된 폴리머 망구조의 결과물을 400 내지 1000 °C 온도에서 하소함으로써 폴리머가 제거되고 나노-복합체 분말을 형성하게 된다. 즉 폴리에스테르 망상 구조 내에 알루미늄과 지르코늄 이온들이 분자수준에서 잘 분산/혼합되어 있으며, 다수의 지르코늄 이온들이 차후의 지르코니아 성장핵으로 존재하고, 이 지르코니아는 나노 크기의 입자로 먼저 성장하면서 상대적으로 고온에서 산화되는 알루미늄과 분자수준에서 잘 분산 혼합되어 지르코니아 나노 입자와 알루미나 나노 입자의 소결 복합체 분말을 형성하게 된다.

<49> 이와 같이 제조된 나노-복합체 분말을 가압소결(hot pressing)하여 제조된 소결 복합체는 소결 밀도(sintering density) 및 굴곡 강도의 증가를 나타내게 된다.

<50> 비교적 낮은 온도에서 지르코니아-알루미나 소결 복합체를 제조하기 위한 가압소결은, HIP (열간 정수압 소결) 공정이 1600 °C가 넘는 온도에서 수행되는 반면 본 발명에 따른 나노-복합체 분말을 사용하면 1300 내지 1500 °C에서 수행될 수 있다.

<51> 나노-복합체 분말이 가압소결되는 경우 미세구조는 마이크로 복합체의 경우와 비교했을 때 매우 미세하고 균질하게 된다.

<52> 나노-복합체 분말은 소결 복합체의 소결성과 강도를 증가시키는 데 효과적이다. 나노-복합체 분말로 가압소결된 소결 복합체의 굴곡 강도는 종래의 지르코니아와 알루미나가 기계적으로 혼합된 분말을 이용하여 제조한 소결 복합체와, 폴리머 망이 개입되지 않은 상태에서 제조된 지르코니아/알루미나 공침전 분말을 이용

하여 제조한 마이크로 크기의 소결 복합체와 비교하여 1.5배 정도 개선된다.

<53> 본 발명에 따른 나노-복합체 분말은 의료용 바이오세라믹, 촉매 및 전자 세라믹과 같은 각종 분야에서 큰 잠재력을 가진다.

<54> 이하 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명할 것이나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

<55> 실시예 1

<56> 금속 염화물을 양이온 공급원으로 사용하고, 시트르산 일수화물과 에틸렌 글리콜을 폴리머 매트릭스로 사용하였다.

<57> 알루미늄클로라이드 6수화물($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 지르코늄 클로라이드 옥사이드 8수화물($\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 이트륨 클로라이드 6수화물($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, WI, USA), 시트르산 1수화물($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CAM) 및 에틸렌글리콜($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, EG)을 출발물질로 사용하였다. 이트륨클로라이드 6수화물을 제외하고는 동일한 공급처(Kanto Chemical Co. Inc., Tokyo, Japan)에서 구입하였다.

<58> Zr과 Y 공급 용액의 화학량론적 혼합물(ZrO_2 에 3몰% Y_2O_3 도핑)과 Al 공급 용액을 출발 물질로 사용하였다. 폴리머 매트릭스는 몰 비로 33:67인 CAM과 EG로 구성되고, 첨가되는 폴리머의 총량은 상기 금속산화물 100중량부에 대하여 900중량부였으며, 지르코니아에 대한 알루미나의 비율은 1 : 0.25중량비였다.

<59> 상기 금속 공급원을 CAM-EG 용액과 혼합한 후, 생성된 혼합물을 130 ℃로 가열하여 CAM과 EG 간의 에스테르화를 촉진하였다. 용액이 농축됨에 따라 매우 점성으로 되었으며, 용액의 색은 무색에서 황색으로, 그런 다음 갈색으로 변화하였다. 마지막으로 생성된 겔을 건조시키고, 분쇄하고, 200 내지 1000 ℃의 범위에서 하소하였다. 하소 분말의 상은 X-선 회절 분석기(M18XHF, Mac Science, Yokohama, Japan)로 분석하였다. 또한 상기 분말을 TEM으로 분석하여 나노 복합체 분말의 형성을 점검하였다.

<60> 얻은 분말을 ZrO_2 볼로 48시간동안 에탄올에서 볼밀링하여 2차 입자 크기를 감소시켰다. 분말을 그래파이트(graphite) 다이스에서 1300 - 1500 ℃의 온도에서 30 MPa의 압력에서 흐르는 Ar 분위기에서 1시간동안 가압소결하였다. 이 때 가열은 10 ℃/분의 속도로 승온을 하고, 냉각은 로 냉각(furnace cooling)에 의해 수행하였다.

<61> 가압소결된 몸체의 상을 X-선 회절분석기로 분석하고 밀도를 아르키메데스 법으로 관찰하였다. 미세구조 관찰을 위하여 시편을 1 마이크론의 다이아몬드 슬러리로 경면가공하여 SEM(JSM-6330F, JEOL, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다. 굴곡 강도는 4점 굴곡 강도 테스트로 시험하였다. 7개의 시편을 굴곡 강도에 대해 측정하였다.

<62> 실시예 2

<63> 상기 실시예 1과 동일한 공정으로 분말을 합성하고 소결체를 제조하되, 첨가

되는 폴리머의 총량을 금속산화물 100중량부에 대하여 100중량부로 달리하였다.

<64> 실시예 3

<65> 상기 실시예 1과 동일한 공정으로 분말을 합성하고 소결체를 제조하되, 첨가되는 폴리머의 총량을 금속산화물 100중량부에 대하여 10중량부로 달리하였다.

<66> 실시예 4

<67> 상기 실시예 1과 동일한 공정으로 분말을 합성하고 소결체를 제조하되, 지르코니아에 고용되는 산화물(5 몰비의 이트리아와 4 몰비의 나이오비아)을 달리하였다.

<68> 실시예 5

<69> 상기 실시예 1과 동일한 공정으로 분말을 합성하고 소결체를 제조하되, 지르코니아 입자와 알루미나 입자의 비율을 90: 10으로 달리하였다.

<70> 실시예 6

<71> 상기 실시예 1과 동일한 공정으로 분말을 합성하고 소결체를 제조하되, 지르코니아 입자와 알루미나 입자의 비율을 70: 30으로 달리하였다.

<72> 실시예 7

<73> 상기 실시예 1과 동일한 공정으로 분말을 합성하고 소결체를 제조하되, 지르코니아 입자와 알루미나 입자의 비율을 50: 50으로 달리하였다.

<74> 비교예 1

<75> 상용의 지르코니아(TZ-3Y, Tosoh, Japan)와 알루미나 (AKP 50, Sumitomo, Japan)분말을 볼밀링을 하여 지르코니아/알루미나 혼합 분말을 형성하고, 상기와 동일한 조

건에서 가압소결하여 제조된 복합체의 굴곡 강도를 측정하였다.

<76> 비교예 2

<77> 실시예 1의 상기 금속 염화물을 양이온 공급원으로 사용하여 용액을 제조하고, 시트르산 1수화물과 에틸렌글리콜의 첨가량을 0으로 하는 것을 제외하고는 동일한 공정으로 분말을 제조하였다.

<78> 상기 형성된 분말에 대하여 실시예에 기재된 것과 마찬가지로 TEM 및 X선 회절 분석기로 분석하였으며, 이로부터 동일한 조건에서 가압소결하여 제조된 복합소결체의 굴곡 강도를 측정하였다.

【표 1】

<79>

| | 굴곡 강도(MPa) |
|-------|------------|
| 실시예 1 | 1450 |
| 실시예 2 | 1330 |
| 실시예 3 | 1230 |
| 실시예 4 | 1050 |
| 실시예 5 | 1300 |
| 실시예 6 | 1370 |
| 실시예 7 | 1200 |
| 비교예 1 | 980 |
| 비교예 2 | 830 |

<80>

실시예에 따른 지르코니아-알루미나 나노-복합체 시편은 비교적 저온(1300℃)에서도 충분히 치밀한 물체를 가지는 반면, 비교예의 복합체는 밀도가 낮다. 도 7 (A)에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말(폴리머가 산화물 중량 대비 1:9로 첨가)을 소결하면 미세 기공이 관찰되지 않으며 매우 작은 지르코니아와 알루미나가 균일하게 분포된 미세조직을 보인다. 실시예 2의 나노-복합체 분말을 소결하면 [도 7(B)], 다소 미세 기공이 관찰되나 짙은 색의

알루미나 입자들이 밝은 색의 지르코니아 기지상에 균일하게 분포된 미세 조직을 형성한다. 그러나, 비교예 2의 지르코니아와 알루미나의 공침 분말을 소결하면 지르코니아 기지상 내에 짙은 색의 알루미나가 매우 불균일하게 분포하면서 미세 기공을 가지는 소결체를 형성한다 [도 7(C)]. 최대 굴곡 강도면에서 표 1 및 도 6에 도시한 것처럼, 실시예 1의 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 사용하여 제조한 소결체에 대한 4점 굴곡 강도값인 1450 MPa는 비교예 1의 980 MPa 및 비교예 2의 830MPa 값보다 크며, 소결-HIP 공정을 통한 복합체의 3점 굴곡 강도값(약 2000 MPa)에 견줄만하거나 우수하다. 복합체의 굴곡 강도의 증가는 도 8에 나타낸 바와 같이 미세 구조와 잘 일치한다.

<81>

상기 비교예 2에서 제조한 지르코니아와 알루미나 공침전 분말의 TEM 사진을 도 2에 도시하였다. 폴리머가 금속 이온 용액에 첨가되지 않은 지르코니아/알루미나 공침 분말은 나노 크기의 지르코니아와 알루미나의 1차 입자가 분리되어 형성되며, 이것들이 후속 공정에서 응집된 형태의 2차 입자들로 이루어진다. 상기 분말은 각각 도 2의 (A) 및 (B)에 도시한 것처럼 지르코니아(A)와 알루미나(B)의 미크론 크기의 혼합물로 이루어진다. 입자 사이즈가 100 - 200 nm인 지르코니아 입자는 도2(C)의 전자회절패턴(electron diffraction pattern)에서 보듯이 결정상이 정방정상(tetragonal phase)을 이루고 있고, 알루미나 입자는 도 2(D)의 전자회절패턴에서 나타내었듯이 여러 결정 방향을 가진 작은 1차 입자들이 많이 응집된 혼합물(약 500 nm)을 형성한다. 또한 상용의 지르코니아와 알루미나 분말을 기계적으로 혼합한 분말들 (비교예 1)은 300 나노미터 크기의 2차 입자들이 혼재한 상

태로 존재한다.

<82>

상기 실시예에서 제조한 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 TEM 사진을 도 3에 도시하였다. 폴리머가 다량 첨가된 실시예 1의 경우 도 3의 (A)와 (B)에 도시한 것처럼 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말이 형성된 것을 알 수 있다.

도 3(A)는 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 명시야상 (bright field image)이고, (B)는 같은 분말의 암시야상 (dark field image)으로 흰색의 구형 입자(약 10 nm)가 지르코니아 결정립(crystallite)이다. 실시예 2와 같이 폴리머 망상 구조의 양이 줄어들면, 도 3(C)에 나타낸 바와 같이 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말외에 알루미나의 2차 입자가 소량 발견된다. 실시예 3과 같이 폴리머 망상 구조의 양이 더욱 줄어들면, 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말이 일부 형성되며 도 3(D)와 같이 알루미나 2차 입자 내에 지르코니아의 1차 입자가 포함된 분말의 형태가 혼재하게 된다.

<83>

도 4에서 확대한 것처럼 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말 입자는, 어두운 부분 상에 "t"로 도시한 것처럼 약 10 nm의 나노 결정성 지르코니아를 함유하며 이는 도 3 (B)의 결과와 일치한다.

<84>

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 XRD 패턴을 도 5에 나타내었는데, 이로부터 폴리머 망의 개입 및 그 존재량의 여부 (A는 실시예 1, B는 실시예 3, C는 비교예 2)에 따라 지르코니아의 입자크기가 작아지며, 그로 인하여 각 분말들의 지르코니아 주회절 피크의 반가폭이 증가함을 알 수 있다. 이로부터 폴리머 망이 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 만드

는 데 있어 핵심적인 사항임을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<85>

본 발명의 지르코니아-알루미나 나노복합체 분말로부터 제조된 소결 복합체는 굴곡 강도면에서 종래의 지르코니아-알루미나 혼합 분말로부터 제조된 경우보다 뛰어나다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

직경이 10 내지 50 nm인 지르코니아 1차 입자 및 직경이 10 내지 100 nm 인 알루미늄 1차 입자가 나노 스케일에서 소결되어 2차 입자 상태에서 복합체를 이루는 지르코니아-알루미늄 나노-복합체 분말.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 나노-복합체 분말중 지르코니아 대 알루미늄 중량비는 99.9 : 0.1 내지 50 : 50 인 것을 특징으로 하는 지르코니아-알루미늄 나노-복합체 분말.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 이트륨, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 니오븀, 스칸듐, 네오디뮴, 플루토늄, 프라세오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 프로메튬, 및 에르븀으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속의 산화물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코니아-알루미늄 나노-복합체 분말.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 희토류 금속의 산화물은 지르코니아에 대해 0.0001 내지 20 몰비로 존재하는 것을 특징으로 하는 지르코니아-알루미늄 나노-복합체 분말.

【청구항 5】

다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액과, 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액을 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 100 내지 300 ℃ 로 가열하여 지르코늄 이온과 알루미늄 이온이 포획된 폴리에스테르 망상 구조를 형성하는 단계; 및

상기 결과물을 400 내지 1000℃ 에서 하소하는 단계를 포함하는 제 1항에 따른 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말의 제조 방법.

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 다가 알코올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논 (p-디옥시벤젠), 카테콜 (1,2-디히드록시벤젠), 레조르시놀 (레조르신 또는 1,3-디옥시벤젠), 피로갈롤 (1,2,3-트리히드록시벤젠), 5-히드록시메틸레조르시놀 (3,5-디히드록시벤질 알코올), 플로로글루시놀 (1,3,5-트리히드록시벤젠) 또는 디히드록시바이페놀인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 7】

제 5항에 있어서, 상기 카르복실산이 시트르산, 벤젠트리카르복실산, 시클로펜타테트라카르복실산, 아디프산 (1,4-부탄디카르복시산), 말레산 (1,2-에틸렌디카르복시산), 옥살산 (수산), 숙신산, 타르타르산 (디옥시숙신산), 메사콘산 (메틸푸마르산), 글루타르산 (n-피로타르타르산), 말론산, 글리콜산, 말산

(사과산), 젖산, 글루콘산, 푸마르산, 프탈산 (o-벤젠디카르복시산), 이소프탈산 (m-벤젠디카르복시산), 테레프탈산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 살리실산 (o-히드록시벤조산), 이타콘산 (메틸렌숙신산), 시트라콘산, 아코니트산, 갈릭산, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA), 에틸렌글리콜테트라아세트산 (EGTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 글루탐산, 아스파르트산, 또는 에틸렌디아민테트라피온산인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 8】

제 5항에 있어서, 상기 지르코늄염과 알루미늄염이 각각의 염화물, 질산화물 또는 수산화물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 9】

제 5항에 있어서, 상기 다가 알코올과 카르복실산의 몰비가 10 : 90 내지 90 : 10 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 10】

제 5항에 있어서, 상기 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 용액이 이트륨염, 마그네슘염, 칼슘염, 세륨염, 나이오븀염, 스칸듐염, 네오디뮴염, 플루토늄염, 프라세오디뮴염, 사마륨염, 유로퓸염, 가돌리늄염, 프로메튬염, 및 에르븀염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속염을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 11】

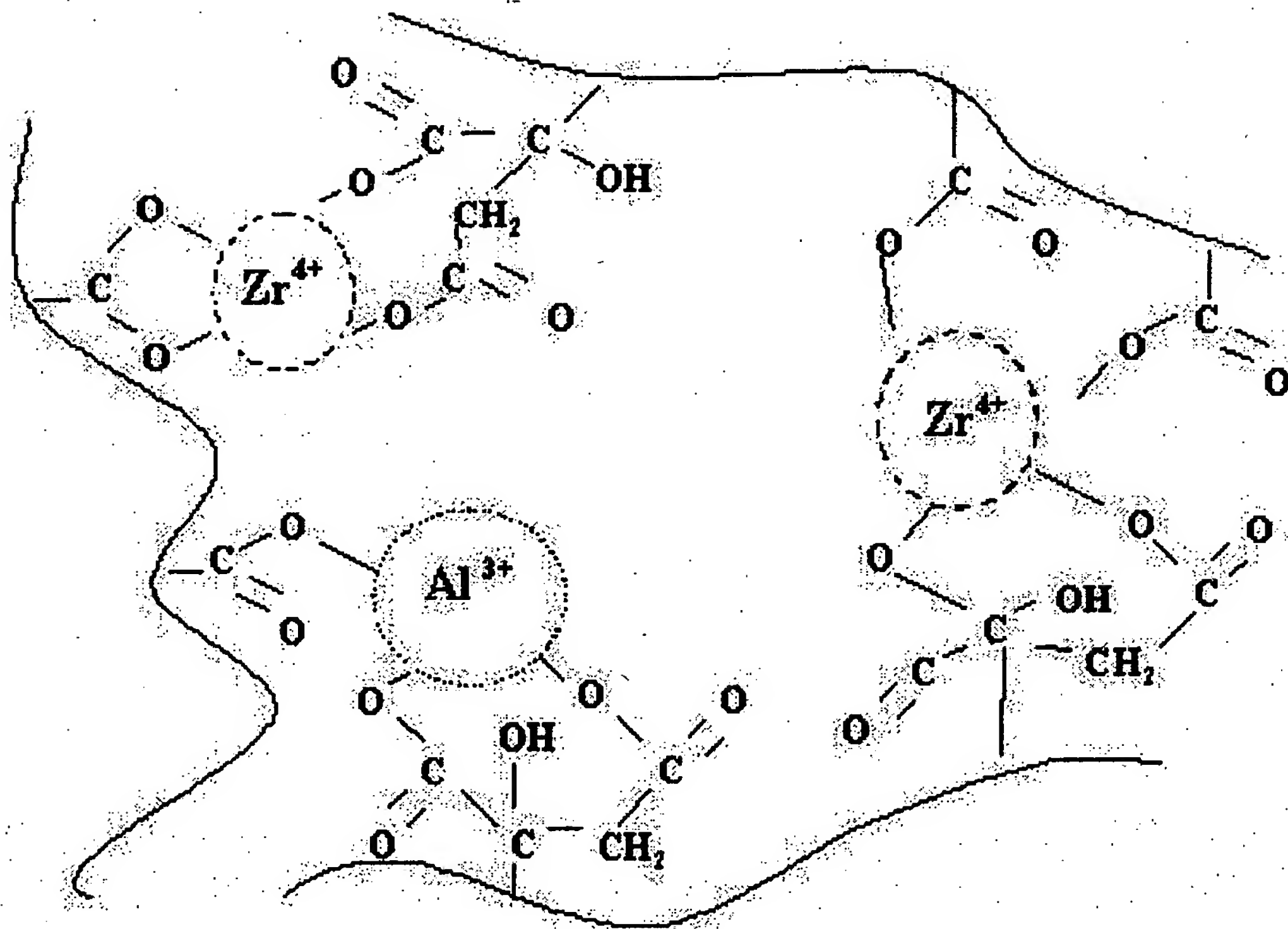
제 5항에 있어서, 상기 다가 알코올과 카르복실산의 혼합용액과 지르코늄염 및 알루미늄염으로부터 생성되는 지르코니아-알루미나 분말은 중량비로 10:1 내지 10:999.9의 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 12】

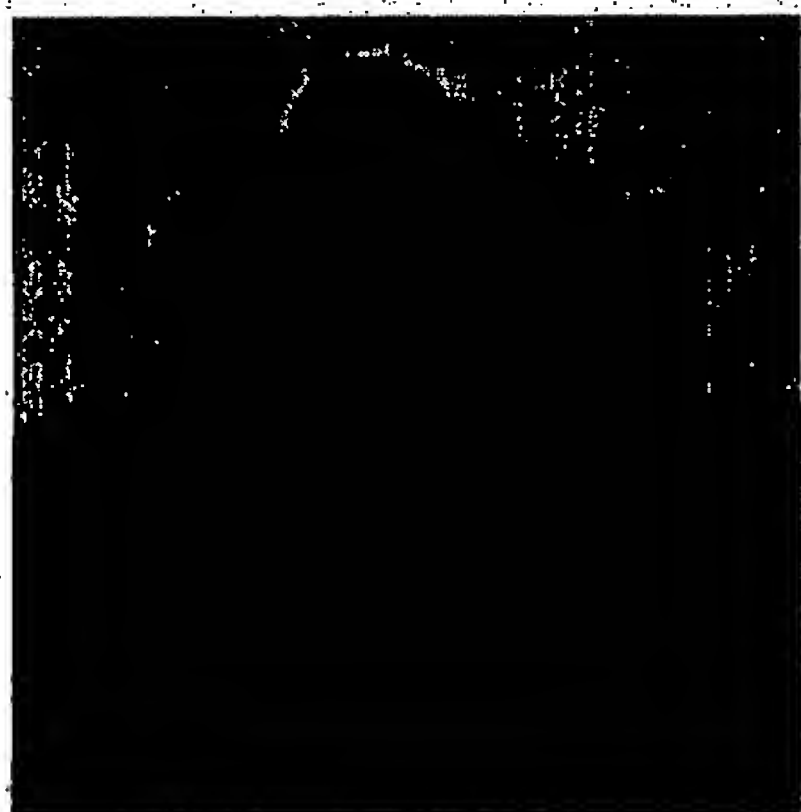
제 1항 내지 제 4항중 어느 한 항에 따른 지르코니아-알루미나 나노-복합체 분말을 1300 내지 1500 ℃의 온도에서 소결 처리하여 얻은 지르코니아-알루미나 소결-복합체.

【도면】

【도 1】



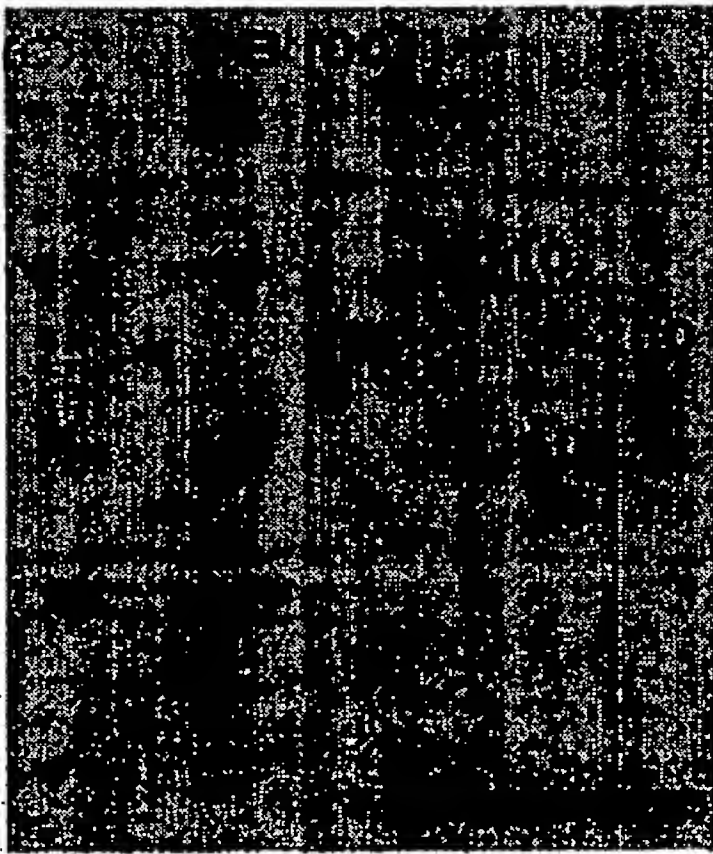
【도 2a】



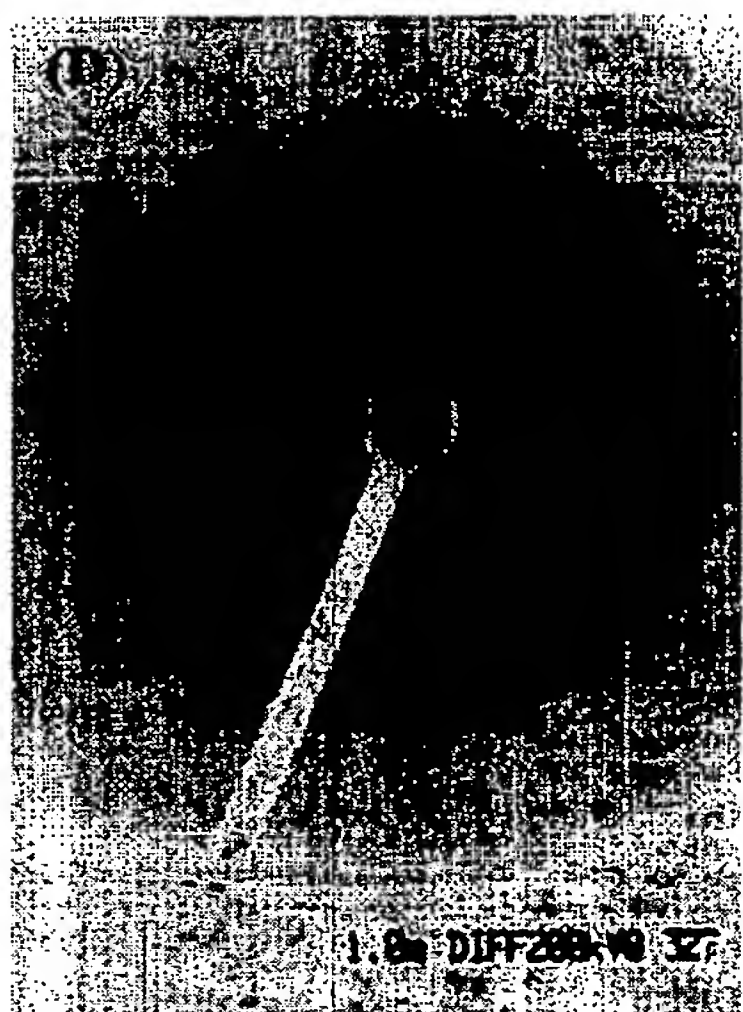
【도 2b】



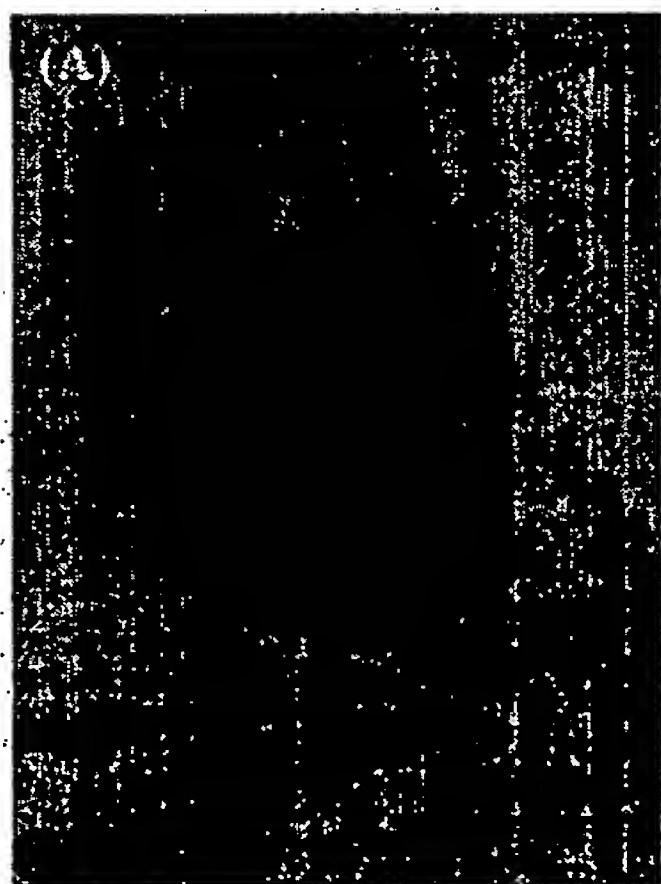
【도 2c】



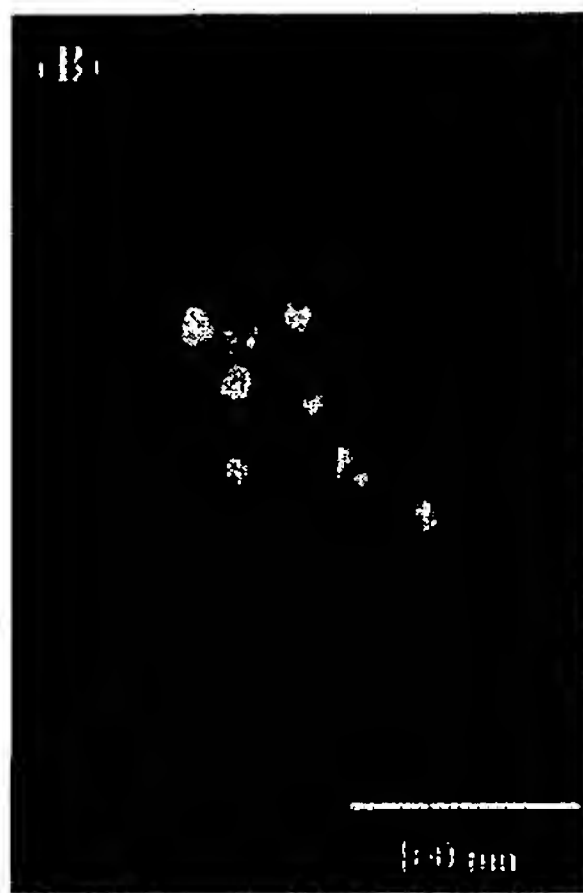
【図 2d】



【図 3a】



【図 3b】



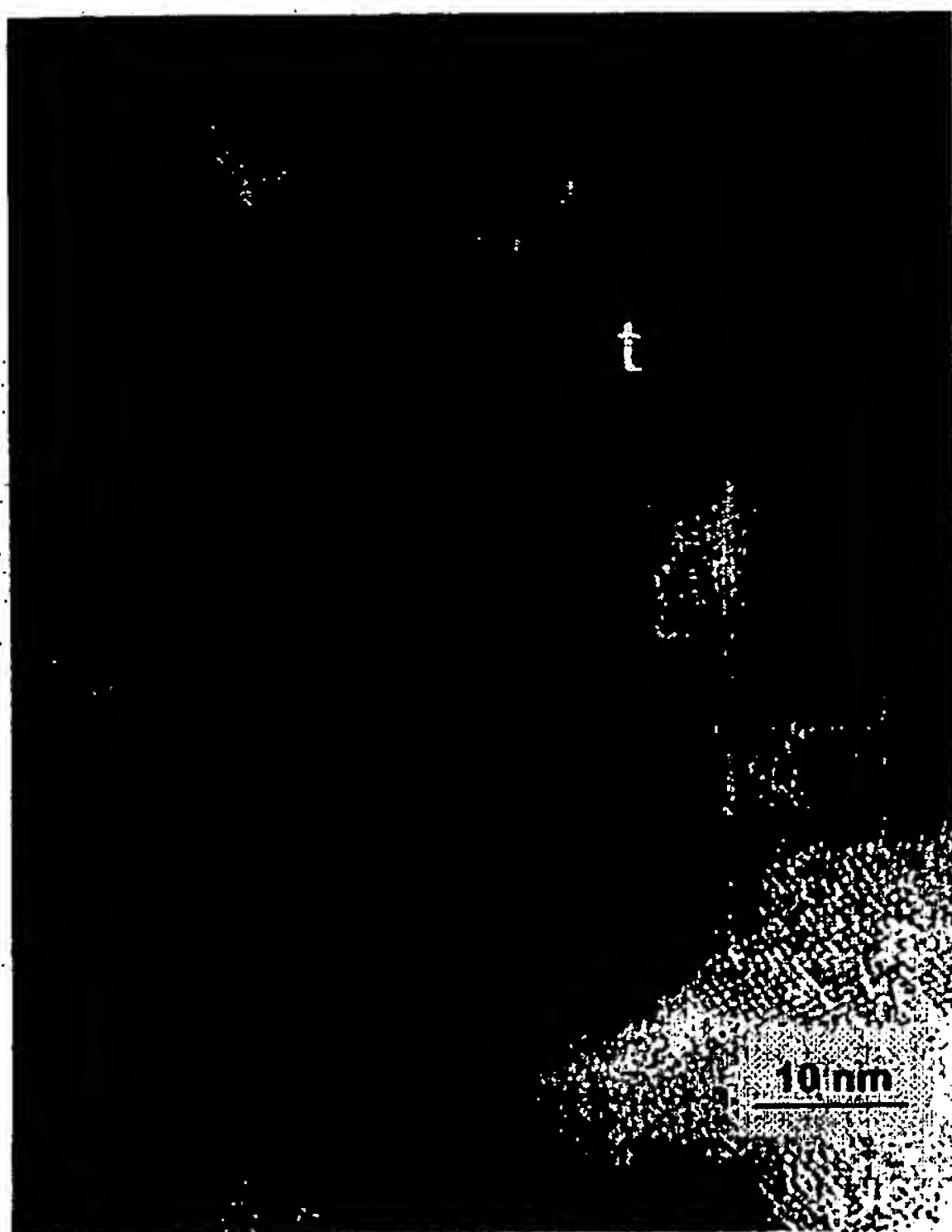
【図 3c】



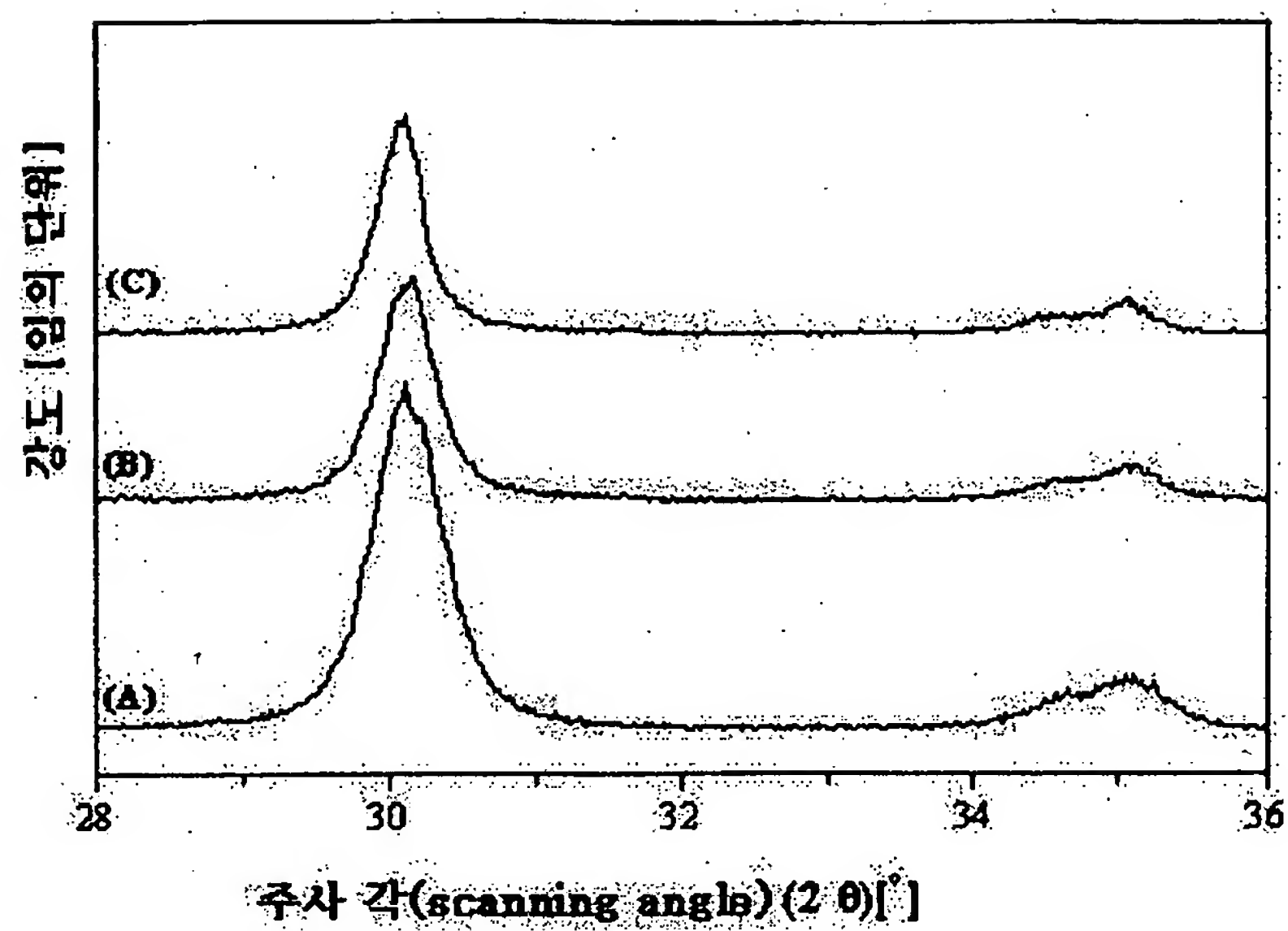
【도 3d】



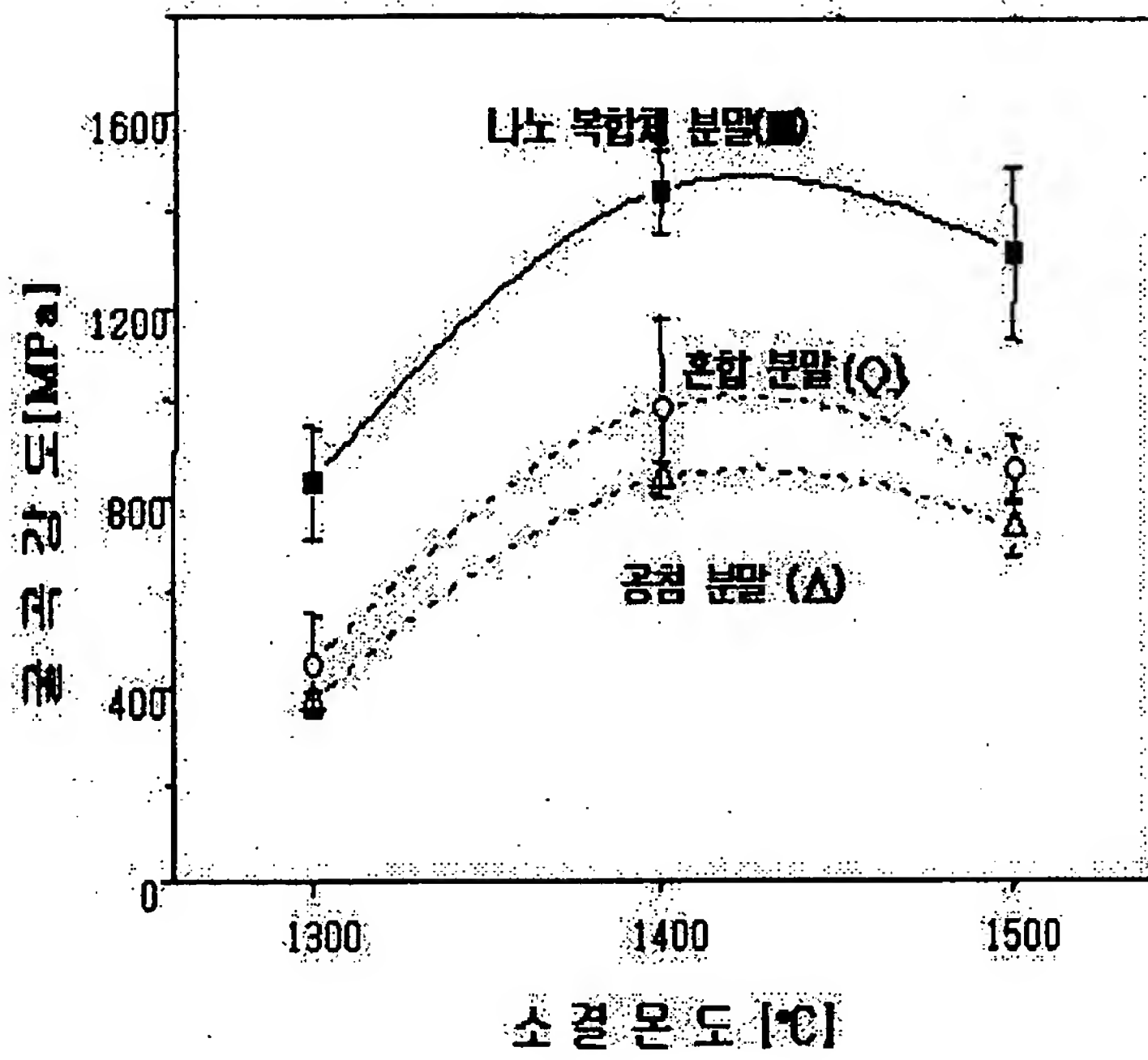
【도 4】



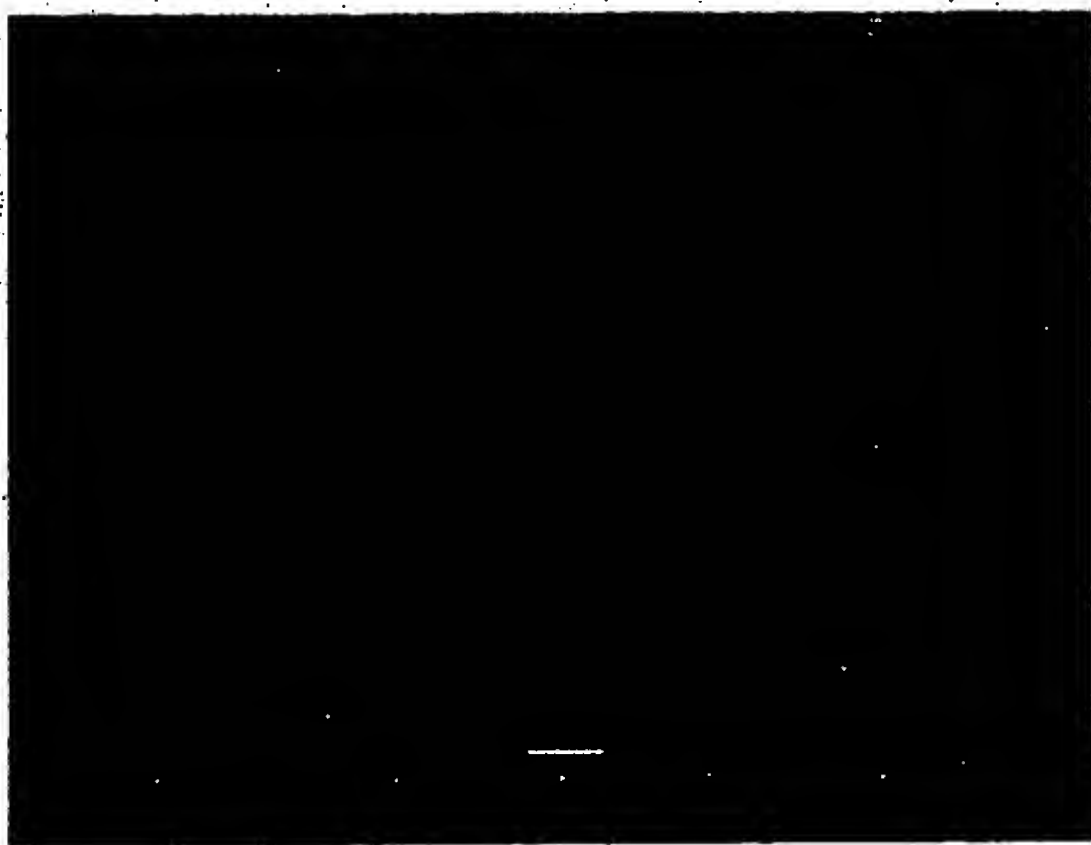
【도 5】



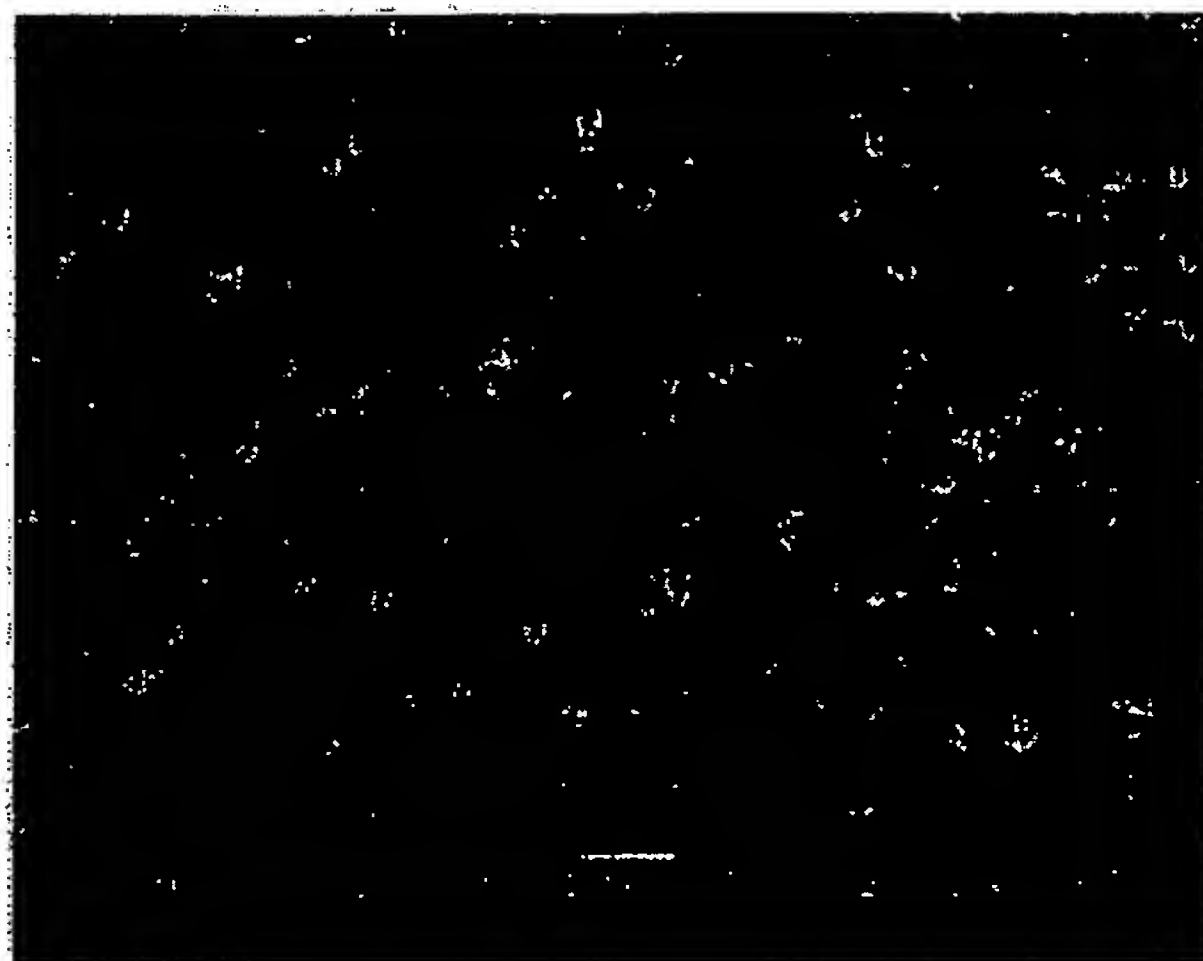
【도 6】



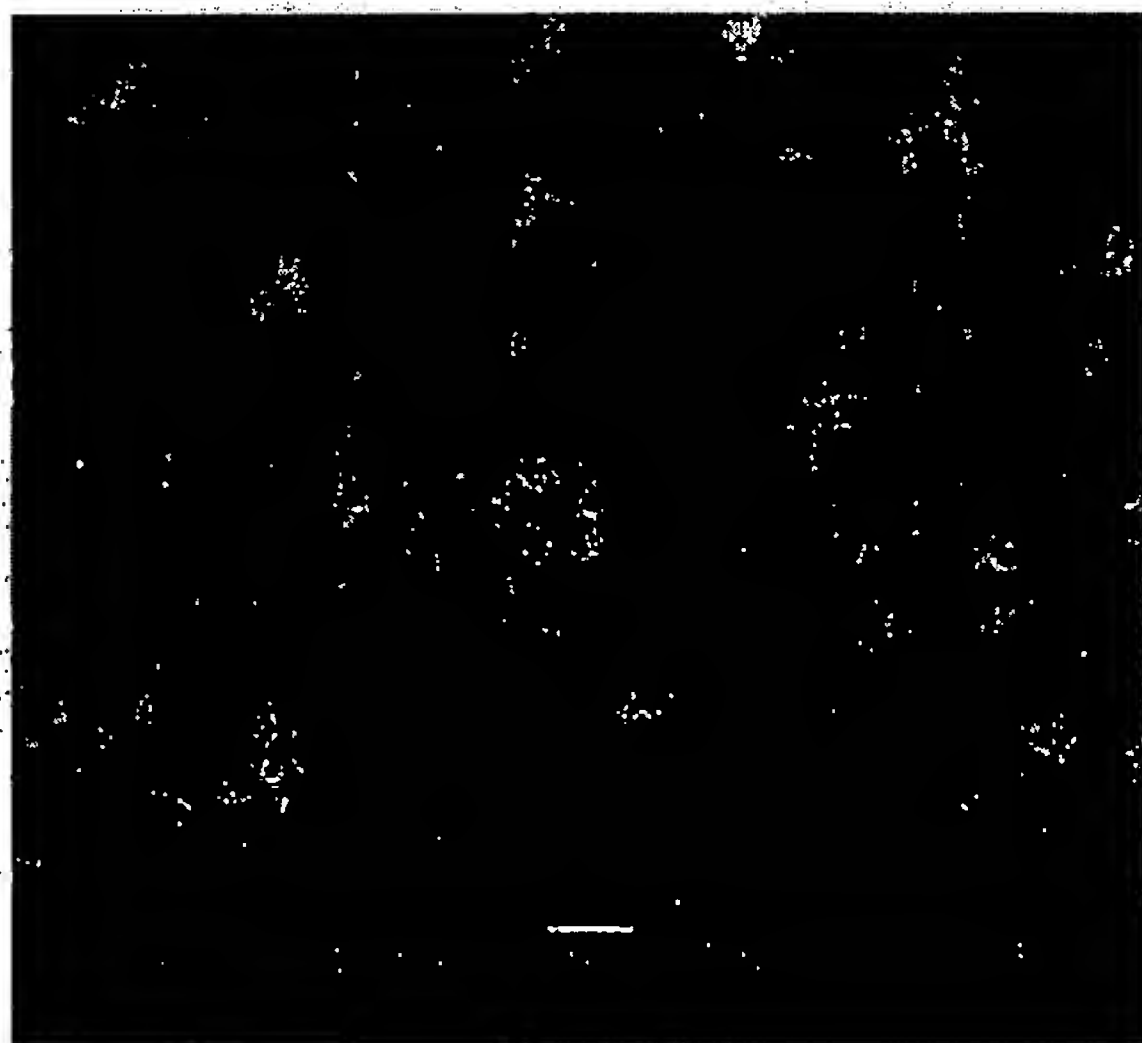
【도 7a】



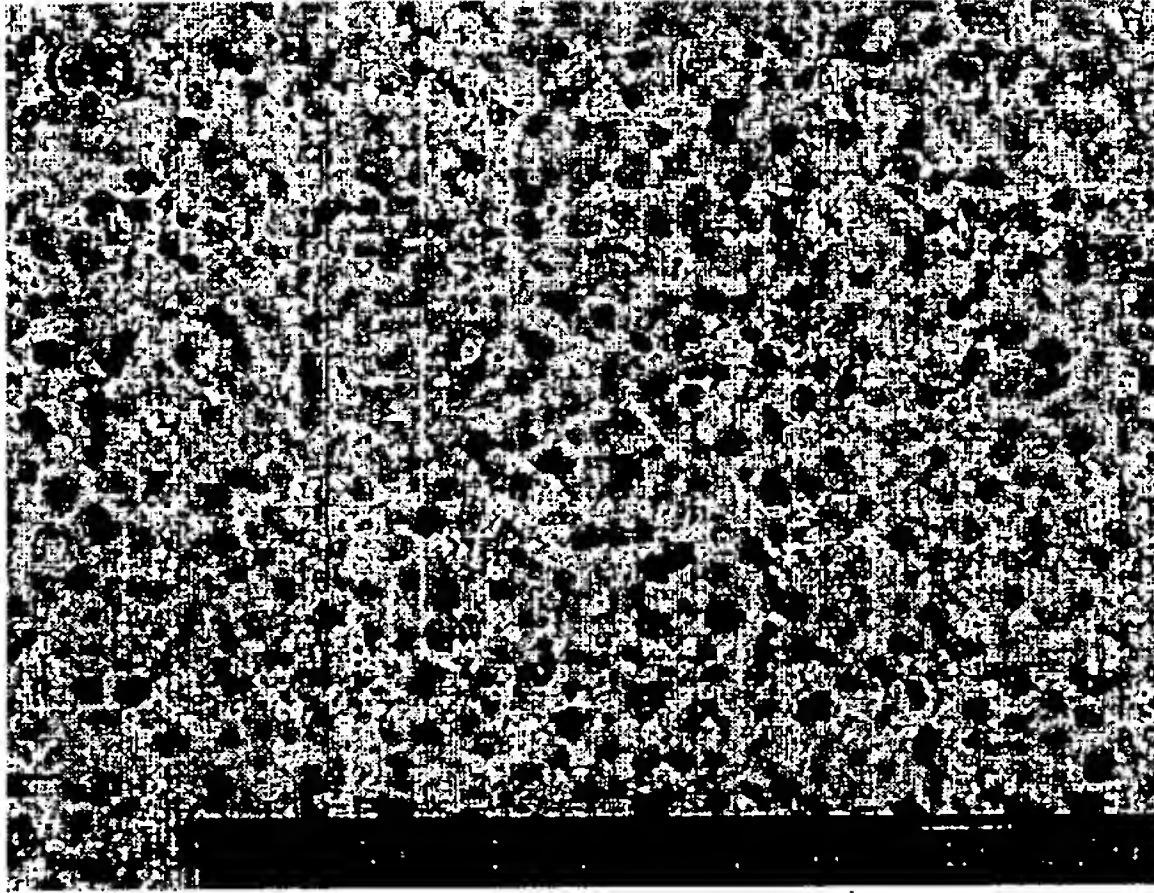
【図 7b】



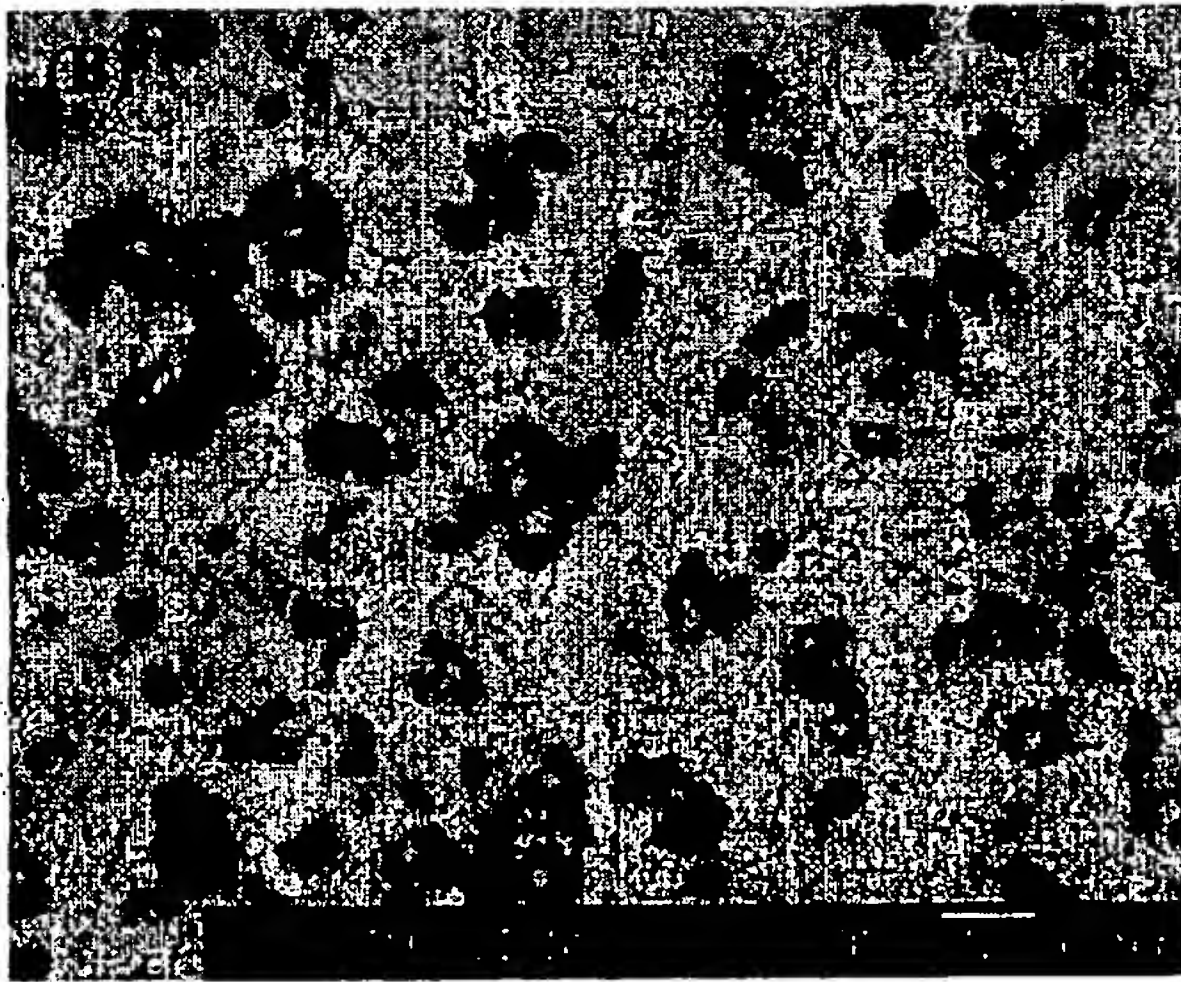
【図 7c】



【도 8a】



【도 8b】



【도 8c】



【도 8d】

